

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月17日 (17.06.2004)

PCT

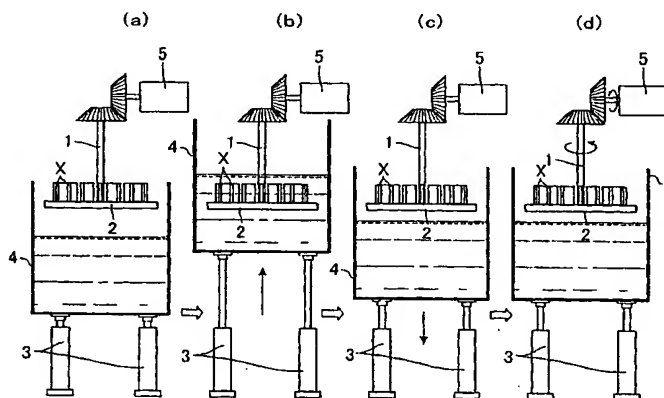
(10) 国際公開番号
WO 2004/051678 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01F 41/02, C23C 26/00, B05C 11/08, 13/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015268
- (22) 国際出願日: 2003年11月28日 (28.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-348841 2002年11月29日 (29.11.2002) JP
特願2003-319207 2003年9月11日 (11.09.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友特殊金属株式会社 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区 北浜4丁目7番19号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉村 公志 (YOSHIMURA, Kohshi) [JP/JP]; 〒573-0164 大阪府 枚方市 長尾谷町2丁目525番地 Osaka (JP). 大谷 智郁 (OTANI, Tomoiku) [JP/JP]; 〒581-0083 大阪府 八尾市 永畑町3-1-4 0-5 0 3 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 清水 善廣; 外 (SHIMIZU, Yoshihiro et al.); 〒169-0075 東京都 新宿区 高田馬場2丁目14番4号 八城ビル3階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CORROSION-RESISTANT RARE EARTH BASED PERMANENT MAGNET, CORROSION-RESISTANT RARE EARTH BASED PERMANENT MAGNET, DIP SPIN COATING METHOD FOR WORK PIECE, AND METHOD FOR FORMING COATING FILM ON WORK PIECE

(54) 発明の名称: 耐食性希土類系永久磁石の製造方法、耐食性希土類系永久磁石、ワークのディップスピンコーティング法およびワークの塗膜形成方法



(57) Abstract: A method for producing a corrosion-resistant rare earth based permanent magnet, characterized in that it comprises providing an aqueous treating fluid, which contains a hydrolysis-polymerization product of an alkyl silicate and fine zinc particles having an average particle diameter of 1 to 50 μm and has a pH of 6 to 8 and a viscosity of 1000 cP or less, applying the fluid on the surface of a rare earth based permanent magnet, and subjecting the resultant magnet to a heat treatment at 250°C to 400°C, to thereby form a corrosion-resistant coating film containing fine zinc particles dispersed therein; a corrosion-resistant rare earth based permanent magnet produced by the method; a dip spin coating method being suitable for forming a coating film on thin work pieces having various shapes; and a method for forming a coating film on a work piece. The method allows the stable and easy production of a rare earth based permanent magnet having, on the surface thereof, a corrosion-resistant coating film containing fine zinc particles dispersed in the film.

(57) 要約: 本発明の課題は、亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する希土類系永久磁石の安定かつ簡易な製造方法、こうして製造される耐食性希土類系永久磁石、各種形状の薄型ワークに対する塗膜形成に適したディップスピンコーティング法およびワークの塗膜形成方法を提供することである。本発明の耐食性希土類系永久磁石の製造方法は、アルキルシリ

[続葉有]

WO 2004/051678 A1

明細書

耐食性希土類系永久磁石の製造方法、耐食性希土類系永久磁石、ワークのディップスピンコーティング法およびワークの塗膜形成方法

技術分野

本発明は、亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する希土類系永久磁石の安定かつ簡易な製造方法、こうして製造される耐食性希土類系永久磁石、各種形状の薄型ワークに対する塗膜形成に適したディップスピンコーティング法およびワークの塗膜形成方法に関する。

背景技術

Nd-Fe-B系永久磁石に代表されるR-Fe-B系永久磁石やSm-Fe-N系永久磁石に代表されるR-Fe-N系永久磁石などの希土類系永久磁石は、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高い磁気特性を有していることから、特にR-Fe-B系永久磁石は今日様々な分野で使用されている。

しかしながら、希土類系永久磁石は反応性の高い希土類元素：Rを含むため、大気中で酸化腐食されやすく、何の表面処理をも行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁石特性の劣化やばらつきを招く。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染する恐れがある。

希土類系永久磁石に耐食性を付与する方法には数多くの方法があるが、その一つとして、珪素化合物を出発原料とした耐食性被膜を希土類系永久磁石の表面に形成する方法がある。近年、このような耐食性被膜の更なる性能向上を目的として種々の研究がなされている。

例えば、特開2000-182813号公報（特許文献1）においては、亜鉛微粒子を分散させたアルカリ珪酸塩水溶液からなる処理液を、希土類系永久磁石の表面に塗布した後、熱処理を行うことで亜鉛微粒子分散耐食性被膜とする方法

の安定かつ簡易な製造方法、こうして製造される耐食性希土類系永久磁石、各種形状の薄型ワークに対する塗膜形成に適したディップスピンコーティング法およびワークの塗膜形成方法を提供することを目的とする。

発明の開示

上記の点に鑑みてなされた本発明の耐食性希土類系永久磁石の製造方法は、請求の範囲第1項記載の通り、アルキルシリケートの加水分解重合反応物と平均粒径が $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の亜鉛微粒子を含有したpHが6～8で粘度が 1000cP 以下の水系処理液を、希土類系永久磁石の表面に塗布した後、 $250^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ にて熱処理を行うことで亜鉛微粒子分散耐食性被膜とすることを特徴とする。

また、請求の範囲第2項記載の製造方法は、請求の範囲第1項記載の製造方法において、亜鉛微粒子が鱗片状のものであることを特徴とする。

また、請求の範囲第3項記載の製造方法は、請求の範囲第1項記載の製造方法において、水系処理液中における出発原料としてのアルキルシリケートと亜鉛微粒子の合計配合割合が40重量%～90重量%（アルキルシリケートは SiO_2 換算）であることを特徴とする。

また、請求の範囲第4項記載の製造方法は、請求の範囲第1項記載の製造方法において、水系処理液中における出発原料としてのアルキルシリケートと亜鉛微粒子の混合比率が1：1～1：19（重量比：アルキルシリケートは SiO_2 換算）であることを特徴とする。

また、請求の範囲第5項記載の製造方法は、請求の範囲第1項記載の製造方法において、水系処理液中に有機分散剤を添加することを特徴とする。

また、請求の範囲第6項記載の製造方法は、請求の範囲第1項記載の製造方法において、亜鉛微粒子分散耐食性被膜の膜厚が $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

また、請求の範囲第7項記載の製造方法は、請求の範囲第1項記載の製造方法において、亜鉛微粒子分散耐食性被膜中に他の無機質微粒子をさらに分散させることを特徴とする。

また、請求の範囲第8項記載の製造方法は、請求の範囲第1項記載の製造方法

方法において、ディップスピンコーティングを行った後、薄型磁石がセットされたままの塗装治具を回転台座から取り外し、任意の場所で塗装治具にセットされたままの薄型磁石を熱処理することを特徴とする。

また、本発明の希土類系永久磁石は、請求の範囲第 17 項記載の通り、アルキルシリケートを出発原料とした被膜成分中に平均粒径が $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ の亜鉛微粒子を分散させた耐食性被膜を表面に有することを特徴とする。

また、請求の範囲第 18 項記載の希土類系永久磁石は、請求の範囲第 17 項記載の希土類系永久磁石において、耐食性被膜の亜鉛微粒子含有量が 50 重量%～95 重量%であることを特徴とする。

また、請求の範囲第 19 項記載の希土類系永久磁石は、請求の範囲第 17 項記載の希土類系永久磁石において、磁石本体表面から内部に亜鉛が拡散していることを特徴とする。

また、請求の範囲第 20 項記載の希土類系永久磁石は、請求の範囲第 17 項記載の希土類系永久磁石において、請求項 1 記載の製造方法により製造されたことを特徴とする。

また、本発明のワークのディップスピンコーティング法は、請求の範囲第 21 項記載の通り、鉛直方向の中心軸を回転軸として回転可能な回転台座の略外周端部上に、複数個のワークを保持し、ワークが保持された回転台座を塗料槽に浸漬することでワークに塗料を浸漬塗装した後、液中から取り出し、回転台座を回転させてワークに余分に付着した塗料を遠心振り切りすることを特徴とする。

また、本発明のワークの塗膜形成方法は、請求の範囲第 22 項記載の通り、鉛直方向の中心軸を回転軸として回転可能な回転台座の略外周端部上に装着した際、複数個のワークを個々のワークが離間した状態で略環状にセットすることができる塗装治具を用い、ワークがセットされた塗装治具を装着した回転台座を塗料槽に浸漬することでワークに塗料を浸漬塗装した後、液中から取り出し、回転台座を回転させてワークに余分に付着した塗料を遠心振り切りし、ワークがセットされたままの塗装治具を回転台座から取り外し、任意の場所で塗装治具にセットされたままのワークを所望により乾燥処理して行うことを特徴とする。

本発明によれば、亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する希土類系永久磁石

るが、中でも、安価であることに加えて毒性がなく取り扱い性に優れたエチル基（エチルシリケート）が好適である。また、 n は1以上の整数であるが、緻密な被膜を形成するためには n は10以下の整数であることが望ましい。

また、亜鉛微粒子は、平均粒径が $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ のものが用いられる。これは、平均粒径が $1\mu\text{m}$ よりも小さいと、水系処理液中で亜鉛微粒子が二次凝集を起こす恐れがある一方、平均粒径が $50\mu\text{m}$ よりも大きいと、水系処理液中で亜鉛微粒子が沈降する恐れがあり、いずれの場合においても保存安定性に優れた亜鉛微粒子が均一に分散した水系処理液を調製することが困難になる恐れがあるからである。なお、亜鉛微粒子の平均粒径は、 $2\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ が望ましく、 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ がより望ましい。亜鉛微粒子はいかなる形状のものであってもよいが、亜鉛微粒子分散耐食性被膜にピンホールが極力発生しないようにするためには、亜鉛微粒子は被膜成分中に高密度に積層充填されることが有利であり、また、磁石本体表面から内部に亜鉛を拡散させるためには磁石本体に対する亜鉛微粒子の接触面積は広いことが有利である。従って、かかる観点からは、亜鉛微粒子は鱗片状のものが望ましい。亜鉛微粒子が鱗片状のものである場合、亜鉛微粒子の平均粒径とは平均長径を意味するものとする。

水系処理液中における出発原料としてのアルキルシリケートと亜鉛微粒子の合計配合割合は、40重量%～90重量%（アルキルシリケートは SiO_2 換算）とすることが望ましく、60重量%～80重量%とすることがより望ましい。合計配合割合が40重量%未満であると、十分な特性を発揮する膜厚を有する亜鉛微粒子分散耐食性被膜を得るためには製造工程回数を必要以上に増やさなければならなくなる恐れがある一方、90重量%を超えると、水系処理液の保存安定性に影響を及ぼす恐れがあるからである。

水系処理液中における出発原料としてのアルキルシリケートと亜鉛微粒子の混合比率は、形成される亜鉛微粒子分散耐食性被膜の亜鉛微粒子含有量が50重量%～95重量%になるように、1:1～1:19（重量比：アルキルシリケートは SiO_2 換算）とすることが望ましく、1:3～1:10とすることがより望ましい。形成される亜鉛微粒子分散耐食性被膜の亜鉛微粒子含有量が50重量%より少ないと、被膜成分中に亜鉛微粒子を分散させることの効果が十分に発

た均質性を確保するためには、加水分解重合反応時に水溶液の粘度が100 cPを超えそうな場合には、適宜、水を添加するなどしてその粘度が100 cPを越えないようにすることが望ましい。なお、所望する膜厚の被膜が形成されやすくすることを目的として水系処理液の表面張力を適度なものにしたい場合などには、例えば、水系処理液中にセルロース系の増粘剤（ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、メチルエチルセルロースなどが例示される水溶性セルロースエーテルなど）などを添加することで、その粘度を調整することができる。形成される被膜の膜厚を厚くすることなどを目的として水系処理液の粘度を100 cP以上にしたい場合には、いったん調製した水系処理液中に増粘剤を添加して粘度を高めることによって行うことが望ましい。

アルキルシリケートを加水分解重合反応させた水溶液に亜鉛微粒子を添加するに際しては、有機分散剤を用いて、水系処理液中で亜鉛微粒子が均一に分散するようにすることが望ましい。水系処理液中への有機分散剤の添加は、例えば、有機分散剤を添加した水に亜鉛微粒子を投入することで亜鉛微粒子が均一に分散した亜鉛微粒子分散水系媒体を調製し、この亜鉛微粒子分散水系媒体とアルキルシリケートを加水分解重合反応させた水溶液を混合することで行えばよい。なお、有機分散媒としては、アニオン性分散媒（脂肪族系多価カルボン酸、ポリエーテルポリエステルカルボン酸塩、高分子ポリエステル酸ポリアミン塩、高分子量ポリカルボン酸長鎖アミン塩など）、非イオン性分散媒（ポリオキシエチレンアルキルエーテルやソルビタンエステルなどのカルボン酸塩やスルホン酸塩やアンモニウム塩など）、高分子分散媒（水溶性エポキシのカルボン酸塩やスルホン酸塩やアンモニウム塩など、スチレン-アクリル酸共重合物、ニカワなど）などが亜鉛微粒子との親和性やコストの点から好適に使用される。

なお、希土類系永久磁石の表面に塗布する水系処理液の粘度は、十分な特性を発揮する膜厚を有する亜鉛微粒子分散耐食性被膜を必要以上の製造工程回数を繰り返すことなく形成するためには、5 cP以上であることが望ましい。

希土類系永久磁石の表面に水系処理液を塗布するに際しては、ディップコーティング法、スプレー法、スピンコーティング法、ディップスピンコーティング法

大量の薄型ワークに対してディップスピンコーティング法を採用する場合、ワークの形状にとらわれることなく、全てのワークに対して膜厚のばらつきを生じさせないで均一な塗装ができることが望ましい。しかしながら、この点に鑑みれば、上記の特許文献に記載のいずれの方法も多かれ少なかれ欠点を有する。具体的には、特開平7-201088号公報に記載の方法では、ワークをその中心部で保持しなければならないので、リング状ワークにしか適用することができないといった欠点がある。また、この方法では、リング状ワークの内周面に水平主軸を当接させ、両者間に発生する摩擦力でワーク自体を回転させるため、ワークと主軸との間に発生する摩擦力にばらつきがあると、ワークの回転速度がばらつくので、全てのワークに対して均一な塗装ができない恐れがあるといった欠点や、ワークを高速回転させることが困難であるため、粘性が高い塗料（例えば粘度が500 cPを超えるようなもの）をワークに塗装する場合には、余分に付着した塗料を十分に振り切ることができない恐れがあるといった欠点がある。また、特開平3-86271号公報に記載の方法では、ワークの平面をほぼ水平に保持するので、上面と下面との間で塗料の付着量に差異が生じる恐れがあるといった欠点がある。また、特開2000-164556号公報に記載の方法では、ワークの一方の平面が回転軸に対向して保持されるので、保持位置によってワークごとにその回転速度が異なることから、全てのワークに対して均一な塗装ができない恐れがあるといった欠点がある。

しかしながら、本発明において提案するディップスピンコーティング法によれば、大量の薄型ワークに対しても膜厚のばらつきを生じさせないで均一な塗膜形成ができる。

以下、本発明において提案するディップスピンコーティング法を、必要に応じて図面を参照しながら説明するが、本発明において提案するディップスピンコーティング法は以下の記載に何ら限定して解釈されるものではない。本発明において提案するディップスピンコーティング法は、ワークの形状にとらわれることなく、あらゆる形状のワークの塗装に適用することができるが、とりわけ平板状やリング状や弓形状などの薄型ワークの塗装に好適であるので、以下の説明においては、本発明の方法を平板状ワークとリング状ワークの塗装に適用する場合を例

が当接していると、その当接跡が顕著になるからである。また、スペーサ 1 2 の断面は円形であることが望ましい。回転台座 2 を回転させることによってワーク X の平面に生じる当接跡を極小化することができるからである。

工程 (d) において、回転台座 2 をモータ 5 により中心軸 1 を回転軸として回転させて平板状ワーク X の平面に余分に付着した塗料を遠心振り切りする際、ワーク X は、遠心力により放射状方向に飛び出そうとするが、図略の構成によって回転台座 2 に固定され、水平方向に配置された遠心飛び出し規制棒 1 3 は、ワーク X の外側側面に当接してワーク X の放射状方向への飛び出しを規制する働きを有する。また、遠心飛び出し規制棒 1 3 に対して回転軸方向に設けられたスペーサ 1 4 は、遠心振り切り中のワーク X の動きを規制する働きを有する。

図 3 (a) は、回転台座 2 の略外周端部上に、複数個のリング状ワーク Y を、その個々の平面が放射状方向に略平行になるように略環状に保持した状態の一例の概略部分斜視図である。ワーク Y は、図略の構成によって回転台座 2 に固定された水平吊掛部材 1 5 に、そのリング部にて吊り掛けられて保持される。水平吊掛部材 1 5 は、断面が円形の棒状のものが望ましい。また、水平吊掛部材 1 5 のワーク Y が吊り掛けられる部分は、例えば V 字型に切り欠いておくことが望ましい (図 3 (b) 参照)。水平吊掛部材 1 5 をこのような構成とすることで、ワーク Y のリング部に生じる吊掛跡を極小化することができる。

複数個の薄型ワークにディップスピン塗装を行うに際しては、図 1 ~ 図 3 に示したように、薄型ワークの 1 個 1 個を直接的に回転台座に保持させてもよいが、回転台座の略外周端部上に装着した際、複数個の薄型ワークを個々のワークが離間した状態でその最も広い面が回転台座の放射状方向に対して略平行になるように略環状にセットすることができる塗装治具を用いてもよい。

図 4 は、回転台座の略外周端部上に装着した際、複数個の平板状ワークを個々のワークが離間した状態でその平面が回転台座の放射状方向に対して略平行になるように略環状にセットすることができる塗装治具の一例の概略斜視図である。この塗装治具 Z は、複数個の平板状ワーク X を個々のワークが離間した状態でその平面が鉛直方向に略平行になるように保持するための、水平方向に平行配置された、2 本の、スペーサ 2 2 付き保持棒 2 1 と、ワーク X がセットされた治具を

たは加熱乾燥)する。その後、ワークXがセットされたままの塗装治具Zを上下反転させて再び回転台座2に装着し、ディップスピン塗装を前記と同様の工程にて再び行う。このようにすれば、1回目の塗装と2回目の塗装とでは、ワークXに生じる載置跡や当接跡の位置が変わるので、2回目の塗装により、1回目の塗装でワークXに生じた載置跡や当接跡にも塗装が行われることから、ワークXに対してより均一な塗装を行うことができる。その後、ワークXがセットされたままの塗装治具Zを回転台座2から取り外し、任意の場所で塗装治具ZにセットされたままのワークXを所望により乾燥処理(自然乾燥または加熱乾燥)すれば、大量のワークに対しても膜厚のばらつきを生じさせないで均一な塗膜形成を効率よく行うことができる。

なお、水系処理液の希土類系永久磁石の表面への塗布をディップスピンコーティング法で行う場合、粘度が300cP~600cPの水系処理液を用いることで、より均一な塗膜形成を行うことができる。このような粘度の水系処理液は、上述したように、いったん調製した水系処理液中にセルロース系の増粘剤などを添加することで粘度を高めたものであることが望ましい(増粘剤は水系処理液中に1重量%~2重量%含まれるように添加することが望ましい)。

表面に水系処理液の塗膜が形成された希土類系永久磁石の熱処理は、250℃~400℃にて行う。このような温度条件にて熱処理を行うと、水系処理液中に含まれる亜鉛微粒子の一部が、被膜生成過程において、磁石本体表面から内部に適度に拡散することで、密着性に優れた亜鉛微粒子分散耐食性被膜が形成される。熱処理の温度が250℃よりも低いと、このような亜鉛の拡散が十分に起こらないばかりか、水が十分に蒸発せずに希土類系永久磁石の表面に残存することで、その後において磁石の腐食を招く恐れがある一方、400℃よりも高いと、亜鉛の拡散が必要以上に起こることで磁石特性に悪影響を及ぼす恐れがある。熱処理の時間は、例えば、10分~120分が望ましい。なお、水系処理液を表面に塗布した希土類系永久磁石をいったん100℃~170℃で仮乾燥してから熱処理を行うことで、より均質な亜鉛微粒子分散耐食性被膜を形成することができる。

亜鉛微粒子分散耐食性被膜は、その膜厚が1μm~50μmとなるように形成することが望ましく、5μm~15μmとなるように形成することがより望まし

磁石の磁気特性を損なうことなしに温度特性を改善することができる。

実施例

以下、本発明を実施例と比較例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定して解釈されるものではない。

実施例 1 :

出発原料として、電解鉄、フェロボロン、RとしてのNdを所要の磁石組成に配合し、溶解鑄造後、機械的粉碎法にて粗粉碎してから微粉碎することで粒度が $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の微粉末を得、これを 10kOe の磁界中で成形してからアルゴン雰囲気中で $1100^{\circ}\text{C}\times 1$ 時間の焼結を行った後、得られた焼結体に対して $600^{\circ}\text{C}\times 2$ 時間の時効処理を行い、 $15\text{Nd}-7\text{B}-78\text{Fe}$ の組成を有する磁石体から切り出した $36\text{mm}\times 32\text{mm}\times 3\text{mm}$ 寸法の平板状焼結磁石試験片を用いて以下の実験を行った。

A. エチルシリケート40（エチルシリケートを SiO_2 換算で40重量%含有する無色透明液体）に水を添加し、1N塩酸でpHを3に調整することでエチルシリケートを加水分解重合反応させ、出発原料としてのエチルシリケートを20重量%（ SiO_2 換算）含有する水溶液を調製した。この水溶液と、有機分散剤（商品名ソルスパスS20000：アビシア社製）と平均長径が $20\mu\text{m}$ の鱗片状亜鉛微粒子（概寸法 $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ ）を水に添加して調製した亜鉛微粒子分散水系媒体を混合し、よく攪拌して1N水酸化ナトリウムでpHを7に調整し、出発原料としてのエチルシリケートと亜鉛微粒子の合計配合割合が70重量%（エチルシリケートは SiO_2 換算）で、出発原料としてのエチルシリケートと亜鉛微粒子と有機分散剤の混合比率が、9.9 : 90 : 0.1（重量比：エチルシリケートは SiO_2 換算）である粘度が 15cP の水系処理液を得た。

B. エタノールにて超音波洗浄（脱脂処理）してから15分間自然乾燥させた試験片を上記の水系処理液に浸漬した。水系処理液から取り出した試験片を遠心乾燥機に収容し、 300rpm にて30秒間振り切りすることで試験片の表面に付着している余分な水系処理液を除去した後、 $100^{\circ}\text{C}\times 5$ 分間大気中にて仮

実施例 1 と同様にして調製した出発原料としてのエチルシリケートを 20 重量% (SiO_2 換算) 含有する pH が 3 の水溶液と、有機分散剤 (商品名ソルスパース S 20000 : アビシア社製) と平均長径が $20\ \mu\text{m}$ の鱗片状亜鉛微粒子 (概寸法 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) と平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ の粒状アルミニウム微粒子と平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ の粒状錫微粒子を水に添加して調製した亜鉛・アルミニウム・錫微粒子分散水系媒体を混合し、よく攪拌して 1 N 水酸化ナトリウムで pH を 7 に調整し、出発原料としてのエチルシリケートと亜鉛微粒子とアルミニウム微粒子と錫微粒子の合計配合割合が 70 重量% (エチルシリケートは SiO_2 換算) で、出発原料としてのエチルシリケートと亜鉛微粒子とアルミニウム微粒子と錫微粒子と有機分散剤の混合比率が、9.9 : 55 : 25 : 10 : 0.1 (重量比 : エチルシリケートは SiO_2 換算) である粘度が 18 cP の水系処理液を得た。この水系処理液を用いて実施例 1 と同様の試験片の表面に実施例 1 と同様にして亜鉛微粒子含有量が 55 重量% でアルミニウム微粒子含有量が 25 重量% で錫微粒子含有量が 10 重量% の亜鉛・アルミニウム・錫微粒子分散耐食性被膜を形成した。形成された亜鉛・アルミニウム・錫微粒子分散耐食性被膜の膜厚は約 $10\ \mu\text{m}$ であった (断面観察より)。こうして製造された亜鉛・アルミニウム・錫微粒子分散耐食性被膜を表面に有する試験片 10 個に対して実施例 1 と同様の耐食性試験を行ったが、試験後において外観変化 (発錆) を来したものはなかった。

比較例 1 :

A. $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ が 4.0 で pH が 12 のアルカリ珪酸ナトリウム水溶液を調製した。この水溶液と、有機分散剤 (商品名ソルスパース S 20000 : アビシア社製) と平均長径が $20\ \mu\text{m}$ の鱗片状亜鉛微粒子 (概寸法 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) を水に添加して調製した亜鉛微粒子分散水系媒体を混合し、よく攪拌して、出発原料としてのアルカリ珪酸ナトリウムと亜鉛微粒子の合計配合割合が 70 重量% (アルカリ珪酸ナトリウムは SiO_2 換算) で、出発原料としてのアルカリ珪酸ナトリウムと亜鉛微粒子と有機分散剤の混合比率が、9.9 : 90 : 0.1 (重量比 : アルカリ珪酸ナトリウムは SiO_2 換算) である処理液を得た。

が、試験後において外観変化（発錆）を来したものはなかった。

実施例 5 :

実施例 1 で調製した水系処理液に、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロースをその濃度が 1 重量%となるように添加し、粘度を 450 cP に調整した。エタノールにて超音波洗浄（脱脂処理）してから 15 分間乾燥させた実施例 1 と同様の多数の試験片を、図 4 に示した塗装治具にセットし、試験片をセットした塗装治具を図 6 のようにして回転台座の略外周端部上に装着し、図 1 のようにして前記の処理液を用いたディップスピンコーティングを行った（遠心振り切りは 300 rpm で 30 秒間）。その後、試験片がセットされたままの塗装治具を回転台座から取り外し、試験片を塗装治具にセットしたまま 130℃×10 分間大気中にて仮乾燥し、続いて、表面に水系処理液の塗膜が形成された試験片に対して 350℃×30 分間大気中にて熱処理を行った。次に、試験片がセットされたままの塗装治具を上下反転させて再び回転台座に装着し、前記と同様の工程でディップスピンコーティングと仮乾燥と熱処理を行うことで、試験片の表面に亜鉛微粒子含有量が 90 重量%の亜鉛微粒子分散耐食性被膜を形成した。形成された亜鉛微粒子分散耐食性被膜の膜厚は 10 μ m であった（断面観察より）。こうして製造された亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する試験片 10 個に対して実施例 1 と同様の耐食性試験を行ったが、試験後において外観変化（発錆）を来したものはなかった。

実施例 6 :

実施例 2 で調製した水系処理液に、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロースをその濃度が 1 重量%となるように添加し、粘度を 440 cP に調整した。この処理液を用いて、エタノールにて超音波洗浄（脱脂処理）してから 15 分間乾燥させた実施例 1 と同様の試験片の表面に、実施例 5 と同様にして、亜鉛微粒子含有量が 60 重量%でアルミニウム微粒子含有量が 30 重量%の亜鉛・アルミニウム微粒子分散耐食性被膜を形成した。形成された亜鉛・アルミニウム微粒子分散耐食性被膜の膜厚は 10 μ m であった（断面観察より）。こうして製造された亜鉛・アルミニウム微粒子分散耐食性被膜を表面に有する試験片 10 個に対して実施例 1 と同様の耐食性試験を行ったが、試験後において外観変化（発錆）を来し

有量が55重量%でアルミニウム微粒子含有量が25重量%で錫微粒子含有量が8重量%でアルミナ微粒子含有量が2重量%の亜鉛・アルミニウム・錫・アルミナ微粒子分散耐食性被膜を形成した。形成された亜鉛・アルミニウム・錫・アルミナ微粒子分散耐食性被膜の膜厚は10 μ mであった（断面観察より）。こうして製造された亜鉛・アルミニウム・錫・アルミナ微粒子分散耐食性被膜を表面に有する試験片10個に対して実施例1と同様の耐食性試験を行ったが、試験後において外観変化（発錆）を来したものはなかった。

比較例2：

比較例1で調製した処理液に、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロースをその濃度が1重量%となるように添加し、粘度を420cPに調整した。この処理液を用いて、エタノールにて超音波洗浄（脱脂処理）してから15分間乾燥させた実施例1と同様の試験片の表面に、仮乾燥条件と熱処理条件を比較例1と同様にしたこと以外は実施例5と同様にして、亜鉛微粒子含有量が90重量%の亜鉛微粒子分散耐食性被膜を形成した。形成された亜鉛微粒子分散耐食性被膜の膜厚は10 μ mであった（断面観察より）。こうして製造された亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する試験片10個に対して実施例1と同様の耐食性試験を行ったところ、200時間経過時点において外観変化（発錆）を来したものが6個存在した。

産業上の利用可能性

本発明は、亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する希土類系永久磁石の安定かつ簡易な製造方法、こうして製造される耐食性希土類系永久磁石、各種形状の薄型ワークに対する塗膜形成に適したディップスピンコーティング法およびワークの塗膜形成方法を提供することができる点において産業上の利用可能性を有する。

系処理液を遠心振り切りすることでディップスピンコーティングを行うことを特徴とする請求の範囲第 8 項記載の製造方法。

1 1. 複数の希土類系永久磁石を回転台座の略外周端部上に略環状に保持することを特徴とする請求の範囲第 1 0 項記載の製造方法。

1 2. 希土類系永久磁石が薄型磁石であることを特徴とする請求の範囲第 1 0 項記載の製造方法。

1 3. 薄型磁石をその最も広い面が回転台座の放射状方向に対して略平行になるように保持することを特徴とする請求の範囲第 1 2 項記載の製造方法。

1 4. 回転台座の略外周端部上に装着した際、複数の薄型磁石を個々の磁石が離間した状態でその最も広い面が回転台座の放射状方向に対して略平行になるように略環状にセットすることができる塗装治具を用いて行うことを特徴とする請求の範囲第 1 3 項記載の製造方法。

1 5. 薄型磁石が平板状、リング状、弓形状のいずれかの形状であることを特徴とする請求の範囲第 1 2 項記載の製造方法。

1 6. ディップスピンコーティングを行った後、薄型磁石がセットされたままの塗装治具を回転台座から取り外し、任意の場所で塗装治具にセットされたままの薄型磁石を熱処理することを特徴とする請求の範囲第 1 4 項記載の製造方法。

1 7. アルキルシリケートを出発原料とした被膜成分中に平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ の亜鉛微粒子を分散させた耐食性被膜を表面に有することを特徴とする希土類系永久磁石。

1 8. 耐食性被膜の亜鉛微粒子含有量が 5 0 重量% ～ 9 5 重量%であることを特徴とする請求の範囲第 1 7 項記載の希土類系永久磁石。

1 9. 磁石本体表面から内部に亜鉛が拡散していることを特徴とする請求の範囲第 1 7 項記載の希土類系永久磁石。

2 0. 請求項 1 記載の製造方法により製造されたことを特徴とする請求の範囲第 1 7 項記載の希土類系永久磁石。

2 1. 鉛直方向の中心軸を回転軸として回転可能な回転台座の略外周端部上に、複数のワークを保持し、ワークが保持された回転台座を塗料槽に浸漬することでワークに塗料を浸漬塗装した後、液中から取り出し、回転台座を回転させてワ

Fig. 1

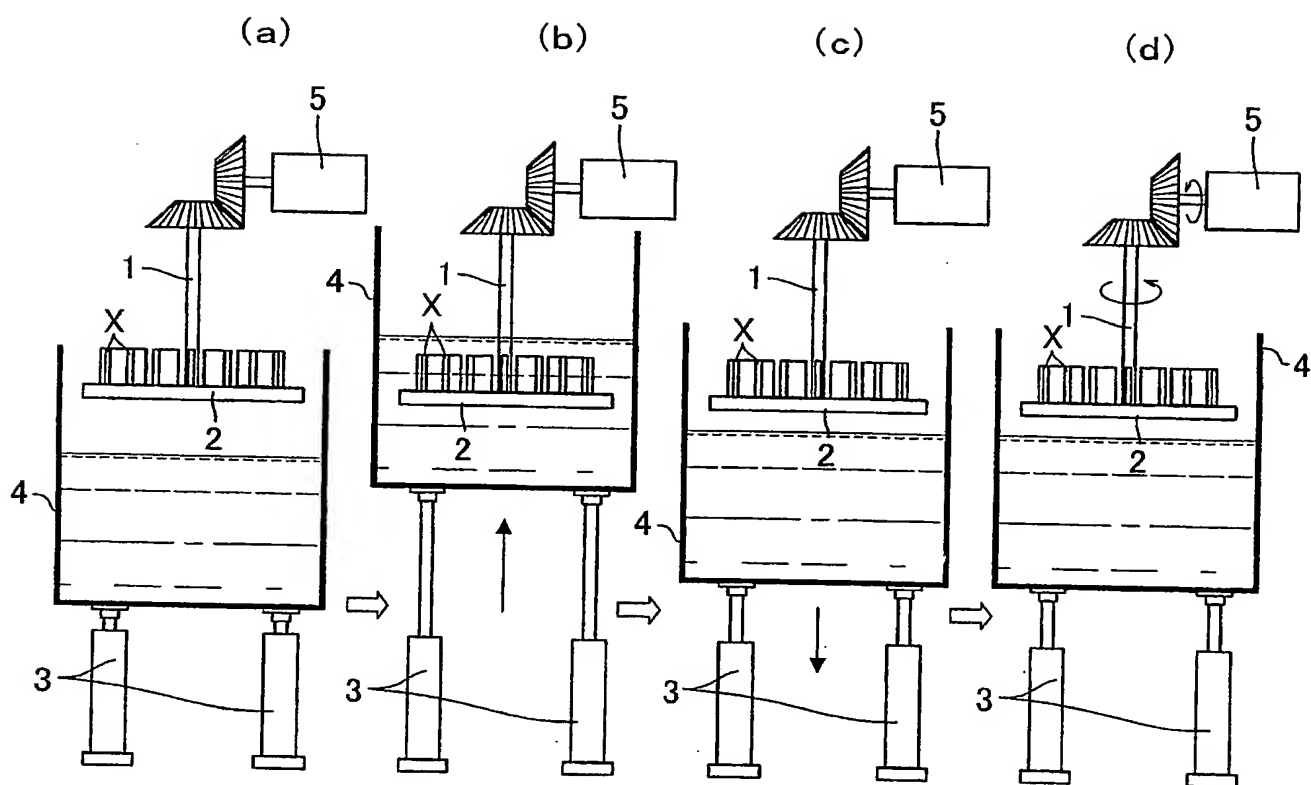


Fig. 3

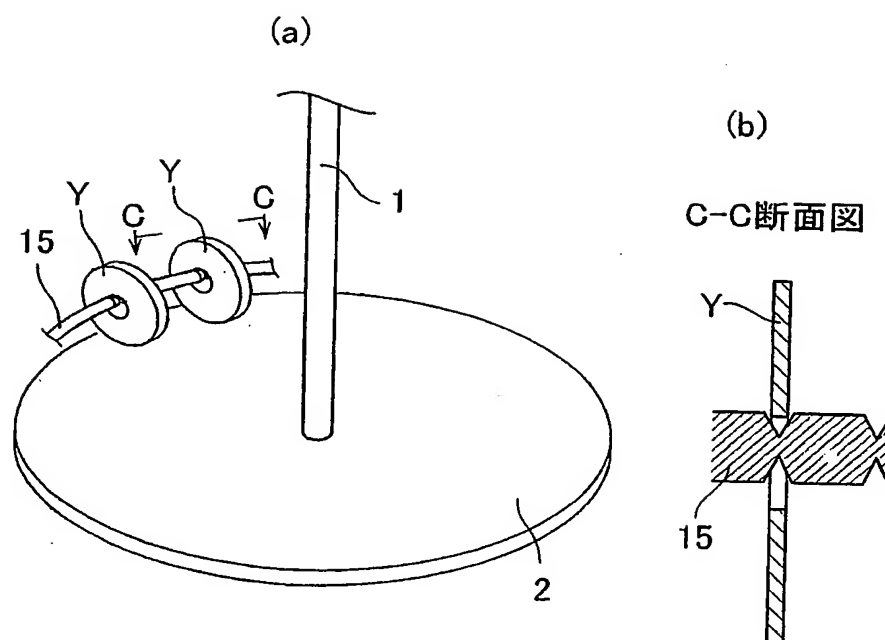


Fig. 5

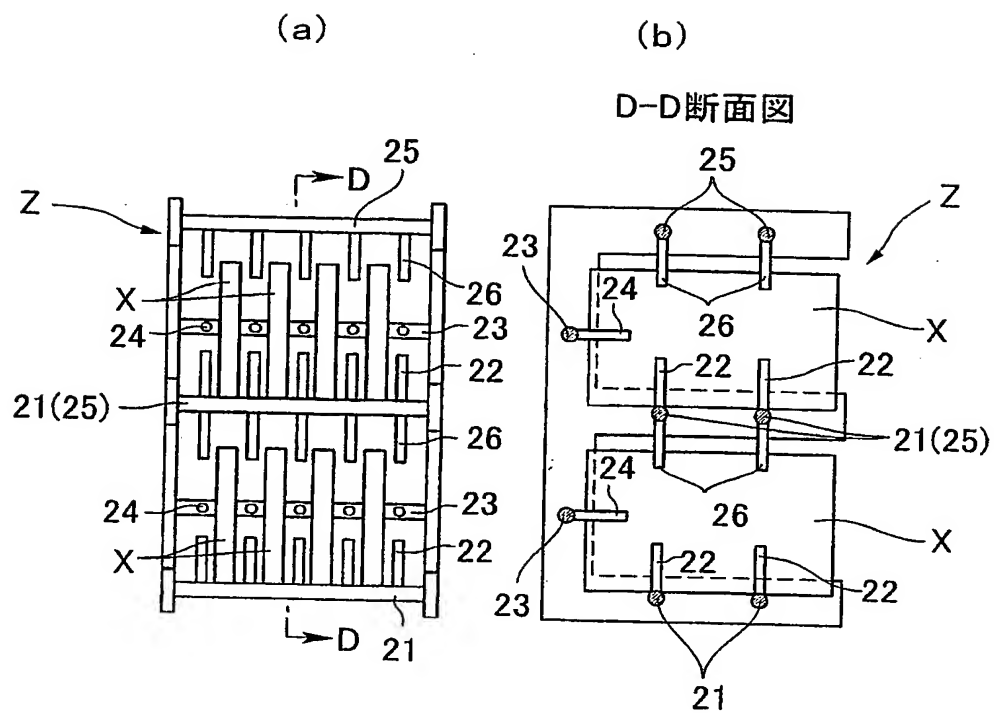


Fig. 7



Fig. 8



Fig. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15268

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-295071 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 26 October, 2001 (26.10.01), Claim 1; Par. No. [0007] (Family: none)	1-10,12,15, 17-20
Y	JP 2001-230108 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 August, 2001 (24.08.01), Claims 1, 5 (Family: none)	1-10,12,15, 17-20
X Y A	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model application no. 13486/1991 (laid-open no. 64762/1994) (Marui Mekki Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 September, 1994 (13.09.94), Full text; all drawings (Family: none)	21 8,10,12,15 11,13,14,16, 22
A	JP 60-179180 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 13 September, 1985 (13.09.85), Full text (Family: none)	1-22
A	JP 2000-160205 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Full text (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F41/02, C23C26/00, B05C11/08, B05C13/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F41/02, C23C26/00, B05C11/08, B05C13/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-309802 A (日亜化学工業株式会社) 2000. 11. 07, 【0008】～【0012】 (ファミリー なし)	1-10, 12, 15, 17-20
Y	JP 59-64671 A (関西ペイント株式会社) 1984. 04. 12, 第1頁右下欄第6行～第2頁右上欄第1行 (ファミリーなし)	1-10, 12, 15, 17-20
Y	JP 52-151635 A (大日本塗料株式会社) 1977. 12. 16, 特許請求の範囲、第1表 (ファミリーな し)	1-10, 12, 15, 17-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文

印

5 R

8835

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1-9、17-20 は、耐食性被膜の組成に関するものである。

請求の範囲 10-16、21、22 は、塗装方法に関するものである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。